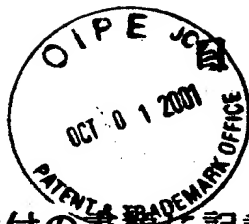


CF0 15413 US/0



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09/873,999  
Hiroyuki Suzuki  
June 6, 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-172214

出 願 人

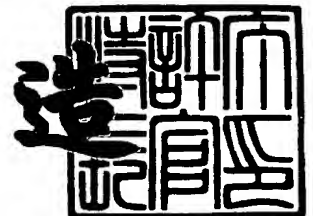
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年 6月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3057384

【書類名】 特許願

【整理番号】 4206024

【提出日】 平成12年 6月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 3/00  
B08B 3/12  
B08B 13/00

【発明の名称】 フッ化カルシウム単結晶基板からなるレンズの洗浄方法  
およびその装置

【請求項の数】 7

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 鈴木 博幸

【特許出願人】  
【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】  
【識別番号】 100065385

【弁理士】  
【氏名又は名称】 山下 穰平

【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010700

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703871

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】フッ化カルシウム単結晶基板からなるレンズの洗浄方法およびその装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\text{CaF}_2$  単結晶基板から切り出したレンズの表面の結晶構造を維持しながら前記表面から汚染物質を除去する  $\text{CaF}_2$  単結晶基板からなるレンズの洗浄方法であって、

高エネルギー光照射により前記表面から前記汚染物質を除去した後、さらに前記表面を水系洗浄液で超音波洗浄することを特徴とする前記洗浄方法。

【請求項 2】 前記高エネルギー光が KrF エキシマレーザー光である請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 3】 前記汚染物質が研磨剤、油分またはその他の異物である請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 4】 前記水系洗浄液が界面活性剤を含む請求項 1 に記載の洗浄方法

【請求項 5】 前記超音波洗浄を短時間に行う請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 6】 193 nm の KrF エキシマレーザー光が前記レンズを透過する際のレンズ透過率が理論値になる請求項 1 に記載の洗浄方法。

【請求項 7】 レンズホルダーと、回転ステージと及び、3次元制御ステージとからなるレンズ保持装置と、エキシマレーザー光源と並びに、レーザー光焦点制御装置とを備えたレンズ洗浄機であって、

前記レンズホルダーは前記レンズを保持する手段であり、

前記回転ステージは前記レンズを回転せしめる手段であり、

前記3次元制御ステージは前記レンズの位置を鉛直方向及び／又は水平方向に移動せしめるレンズ位置制御手段であり、

前記エキシマレーザー光源はエキシマレーザー光を放出する光源であり、

前記レーザー光焦点制御装置は、前記エキシマレーザー光の焦点整合状態の基本制御値を設定する基本制御値設定手段と、前記エキシマレーザー光の焦点整合状態を判定する焦点整合判定手段と及び、前記焦点整合判定手段の判定結果に対

応する補正量を前記レンズ位置制御手段に送出する補正手段とからなることを特徴とする前記レンズ洗浄機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $\text{CaF}_2$ 単結晶基板からなるレンズの洗浄方法およびその方法にて使用されるレンズ洗浄機に関する。詳しくは、本発明は、高機能が要求される用途に用いられる $\text{CaF}_2$ 単結晶基板から切り出したレンズ、特に口径が非常に大きくかつ高精度な光学素子等を洗浄する方法およびその方法にて使用されるレンズ洗浄機に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 等のフッ化物系結晶材料からなるレンズ等の光学素子は、その光学特性が極めて広範囲の波長帯にわたって良好な透過率を持つとともに、低分散性であることから、高級カメラレンズ、テレビジョンカメラレンズ等の高機能が要求される高精度なレンズとして用いられてきた。

【0003】

また $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 等のフッ化物系結晶材料からなる光学素子はエキシマレーザー等の短波長光でもその透過率が高いことから、短波長用の光学素子として使用することが検討され始めている。

【0004】

上記のような光学素子の洗浄においては、従来は洗浄槽に洗浄液を入れ、その中にレンズを浸漬させて超音波洗浄法により洗浄した。

【0005】

このような洗浄槽を数槽設けて、界面活性剤、純水等により洗浄した後、最終的にイソプロピルアルコール洗浄を行う場合は、洗浄槽が大きくなり、洗浄機本体も巨大で高価となり、さらに乾燥等で使用する溶剤も非常に多くなる。

【0006】

また環境保護という観点から言えば、溶剤使用量の削減、さらに溶剤を使用し

ない洗浄方法が今後必要になってくる。

【0007】

このように従来の高精度で、大口径レンズの洗浄は、いわゆる有機溶剤を使用したWET法と呼ばれる方法で行われていたが、さらに短波長の紫外光を扱う光学素子のレンズ表面の汚染物質を除去するためには、DRY洗浄が求められてきた。

【0008】

すなわち、エキシマレーザーの波長領域ではレンズ表面の汚染物質によりレンズの透過率が低下してしまう。特に汚染物質として有機物残渣が主な原因であるが、この他にレンズ加工時に生じる表面の加工変質層がレンズの透過率低下をもたらす要因の1つであった。

【0009】

また、この有機物残渣と加工変質層を除去する観点からいうと、DRY洗浄と短時間の水系洗浄液による超音波洗浄が有効であった。

【0010】

以上説明したように、従来一般的に行われてきたいわゆる、溶剤を使用したWET法による洗浄方法における問題点は以下のとおりである。

- (1) 大口径レンズでは装置が巨大化してしまう。
- (2) 溶剤の使用量を削減できない。
- (3) 紫外領域で使用する光学素子の特性を満足できない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明の課題は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、DRY法とWET法を組み合わせることによってコンパクトな洗浄機、溶剤を使用しない、かつ紫外光の領域での透過率特性を満足できる洗浄方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の洗浄方法においては、 $\text{CaF}_2$ 単結晶基板から

なるレンズの表面の結晶構造を維持しながらその表面から汚染物質を除去する洗浄方法であって、高エネルギー光照射によりその表面から汚染物質を除去した後、さらに水系洗浄液により超音波洗浄を行うこととしている。

【0013】

通常のレンズ加工工程としては、レンズ材料からまず大まかなレンズ形を切り出し、その後研磨により最終的な面形状、面粗さを得る。

【0014】

レンズ加工工程での汚染物質は加工工程により異なるが、基本的には研磨剤、異物等の無機物、および油、指紋等の有機物である。これらの汚染物質は、共有結合、静電力、ファンデルワールス力等によりレンズの各加工工程で発生する。レンズの最終的な面形状、面粗さが決まった後、レンズ表面に透過率向上のための反射防止膜を形成する。そのため、レンズ加工が終了した後の最終洗浄は非常に重要になる。特に、紫外線領域で使用される、たとえばエキシマレーザー用のレンズでは非常に高い透過率が要求されるため、レンズ加工後の最終洗浄がレンズの光学性能を左右してしまう。さらに、このような波長領域での透過率劣化を引き起こす要因として有機物が関与していることが判ってきたため、レンズ表面の有機物除去が洗浄において重要である。

【0015】

ところが、有機物除去も重要であるが、さらに洗浄後のレンズ基板の透過率を理論値まであげるためには他の吸収要因を除去しなければならないことがわかってきた。すなわち、これまであまり議論されなかった要因として $\text{CaF}_2$ 基板を研磨加工する際にできてしまう加工変質層の存在である。この加工変質層をも除去する洗浄方法を提供して洗浄後の基板透過率を理論値まで高める必要があった。

【0016】

このような背景から、本発明ではレンズ表面の結晶構造を維持しながらレンズ表面から汚染物質を除去する方法として、前記レンズ処理表面を高エネルギー光照射により処理表面から汚染物質を除去した後さらに短時間、水系洗浄液による超音波洗浄を行うこととしている。ここで前記高エネルギー光照射によるエネルギーはレンズ材料の結晶構造を維持する範囲内であることを条件とする。

## 【 0 0 1 7 】

このような方法で洗浄すると、レンズ表面にある有機物汚染に対して非常に有効な結果が得られる。すなわちまずレンズ表面に対して、照射源であるパルス形または連続波レーザーまたは高エネルギーランプによって照射する。

## 【 0 0 1 8 】

特にパルス形エキシマレーザーによりレンズ表面を照射した場合には、そのエネルギーにより有機物は瞬間的にガス化し、レンズ表面から飛散して洗浄が行われる。しかし実際に評価してみると、たとえば248nmのエキシマレーザーを照射しただけでは、透過率が理論値に到達しないことが判明した。

## 【 0 0 1 9 】

そこで、このような高エネルギー光を照射したレンズにさらに、短時間、水系洗浄液により超音波洗浄を行うことによって、洗浄効果が飛躍的に向上することを見出したのである。水系洗浄液で長時間処理すると、 $\text{CaF}_2$ 基板が侵されて表面が変質、粗さ劣化が起こる。

## 【 0 0 2 0 】

この透過率が改善した原因については、次のように考えられる。すなわち、高エネルギー光照射により基板表面に付着していた有機物はほぼ完全に基板表面から飛散したが、基板表面に残存している加工変質層に起因する光学的吸収は除去できない。そこで高エネルギー光を照射後、基板を水系洗浄液により超音波洗浄すると、 $\text{CaF}_2$ 基板がほんのわずかにエッチングされる。

## 【 0 0 2 1 】

このことは、実験で以下のとおり確認されている。特に水系洗浄液による超音波洗浄を附加すると、エッチング効率は上がる。そこでこの処理時間を短時間で行えば、基板の表面変質がなく、粗さ劣化も発生せずに、基板のエッチングが可能になる。その結果、基板表面にわずかに残存する加工変質層も同時に除去される。

## 【 0 0 2 2 】

なお、高エネルギー光照射によるエネルギーは、レンズ材料の結晶構造を維持する範囲内である。



【 0 0 2 3 】

本発明の洗浄機は、レンズホルダーと、回転ステージと及び、3次元制御ステージとからなるレンズ保持装置と、エキシマレーザー光源と並びに、レーザー光焦点制御装置とを備えたレンズ洗浄機であって、

前記レンズホルダーは前記レンズを保持する手段であり、

前記回転ステージは前記レンズを回転せしめる手段であり、

前記3次元制御ステージは前記レンズの位置を鉛直方向及び／又は水平方向に移動せしめるレンズ位置制御手段であり、

前記エキシマレーザー光源はエキシマレーザー光を放出する光源であり、

前記レーザー光焦点制御装置は、前記エキシマレーザー光の焦点整合状態の基本制御値を設定する基本制御値設定手段と、前記エキシマレーザー光の焦点整合状態を判定する焦点整合判定手段と及び、前記焦点整合判定手段の判定結果に対応する補正量を前記レンズ位置制御手段に送出する補正手段とからなることを特徴とする前記レンズ洗浄機である。

【 0 0 2 4 】

基本制御値設定手段とは、エキシマレーザー光の焦点整合状態を許容範囲内に収めるために規定された基本制御値を設定するための手段をいう。焦点整合判定手段とは、エキシマレーザー光の焦点が合っているかいないか、即ち、焦点整合状態が許容範囲内にあるかいないかを判定するための手段をいう。補正手段とは、エキシマレーザー光の焦点が合っていない場合、即ち焦点整合状態が許容範囲から外れている場合、焦点整合状態を許容範囲内に収めるために、レンズの鉛直方向への移動量を補正值としてレンズ位置制御手段に送出するための手段をいう。その際にレンズの水平方向への移動速度は洗浄速度との関係で決まる。レンズの鉛直方向及び／又は水平方向への移動が行われると同時に再びエキシマレーザー光の焦点が合っているかいないかが判定される。この焦点整合状態の判定、判定結果に基づく補正值の送出、補正值に応じたレンズの移動は、常にエキシマレーザー光の焦点整合状態が維持されるように繰り返して行われる。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

## 実施例 1

図1は本発明において使用した照射によるレンズ洗浄機の概略図である。

## 【0026】

まず、研磨加工によりレンズ3（外径200mm、曲率半径250mm、凸レンズ、レンズ材料 $\text{CaF}_2$ ）の表面に付着した研磨剤、油分、その他の異物をあらかじめ拭き取り、大半の汚れを除去しておく。

## 【0027】

次に、このレンズを洗浄機のレンズホルダー4にて保持する。レンズの有効部分を完全に洗浄するという観点から、このホルダーはレンズのコバ部分にのみ接触するような構造を有する。

## 【0028】

一般的にはレンズは外径が円であり、レンズ中心に対して点対称のものがほとんどである。そこで前記レンズホルダー4はレンズ中心軸の回りに回転する。本実施例ではレンズを10rpmの回転スピードで回転させた。

## 【0029】

レンズ3が回転している状態で、さらにKrFエキシマレーザー光（波長248nm）をラムダフィジック社製エキシマレーザーLPX200によりレンズ中心部分から $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーで照射しながらレーザービーム（ビーム径 $12 \times 23\text{mm}^2$ ）を半径方向に $2\text{mm}/\text{sec}$ の速度で移動させた。この時常にレンズ表面でレーザービームの焦点が合うように調整した。なおレーザーの反復速度は200Hzであった。このようにKrFエキシマレーザーによってレンズ表面を照射した後、さらに界面活性剤（セミクリーン、横浜樹脂製）1%溶液で1KWで2分間処理し（超音波洗浄機発振周波数40KHz）、その後純水で同様に1KWで2分間処理し、最後に純水でリンスして温風乾燥し、仕上げた。

## 【0030】

高倍率顕微鏡、分光器等による評価の結果では、研磨剤、異物、および有機物残渣がほぼ完全に除去できることを確認した。

## 【0031】

最終的な  $193\text{ nm}$  でのレンズ透過率は理論値になることを確認した。

【0032】

実施例 2

実施例 1 と同様に、まず研磨加工によりレンズ（外径  $250\text{ mm}$ 、曲率半径  $280\text{ mm}$ 、凹レンズ、レンズ材料  $\text{SiO}_2$ ）の表面に付着した研磨剤、油分、その他の異物をあらかじめ拭き取り、大半の汚れを除去しておく。次にこのレンズを洗浄機のレンズホルダーにて保持する。レンズの有効部分を完全に洗浄するという観点から、このホルダーはレンズのコバ部分にのみ接触するような構造を有する。

【0033】

実施例 1 の場合と同じように、この凹レンズを洗浄する場合においても、レンズ中心に対して点対称であるため、レンズをレンズ中心軸の回りに回転させながら処理を行った。本実施例でも、レンズを  $10\text{ rpm}$  の回転スピードで回転させた。レンズが回転している状態で、 $\text{KrF}$  エキシマレーザー光（ $248\text{ nm}$ ）をラムダフィジック社製エキシマレーザー LPX 200 によりレンズ中心部分から  $250\text{ mJ/cm}^2$  のエネルギーで照射しながらレーザービーム（ビーム径  $12 \times 23\text{ mm}^2$ ）を半径方向に  $2.5\text{ mm/sec}$  の速度で移動させた。

【0034】

この場合にも常にレンズ表面でレーザービームの焦点が合うように調整した。なおレーザーの反復速度は  $150\text{ Hz}$  であった。レンズ表面に残っていた汚染物質は、レーザー照射により瞬間的にほぼガス化またはレンズ表面から飛び出してしまった。

【0035】

このように  $\text{KrF}$  エキシマレーザーによってレンズ表面を照射した後、さらに界面活性剤（セミクリーン、横浜樹脂製） $0.5\%$  溶液により  $1\text{ KW}$  で 3 分間処理し（超音波洗浄機の発振周波数  $40\text{ KHz}$ ）、その後純水にて  $1\text{ KW}$  で 3 分間処理し、最後に純水でリンスし温風乾燥して、仕上げた。

【0036】

高倍率顕微鏡、分光器等による評価の結果から、研磨剤、異物、および有機物

残渣がほぼ完全に除去できることを確認した。

【 0 0 3 7 】

最終的なレンズの透過率は理論値になることを確認した。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によるレンズ洗浄機においては、有機溶剤等の洗浄液を大幅に削減するか、またはほとんど使用しなくてよい。また洗浄性能については、紫外領域での光学特性を評価しても非常に良いものが得られることが判明したため、高性能な洗浄が求められる分野に展開されるものと期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

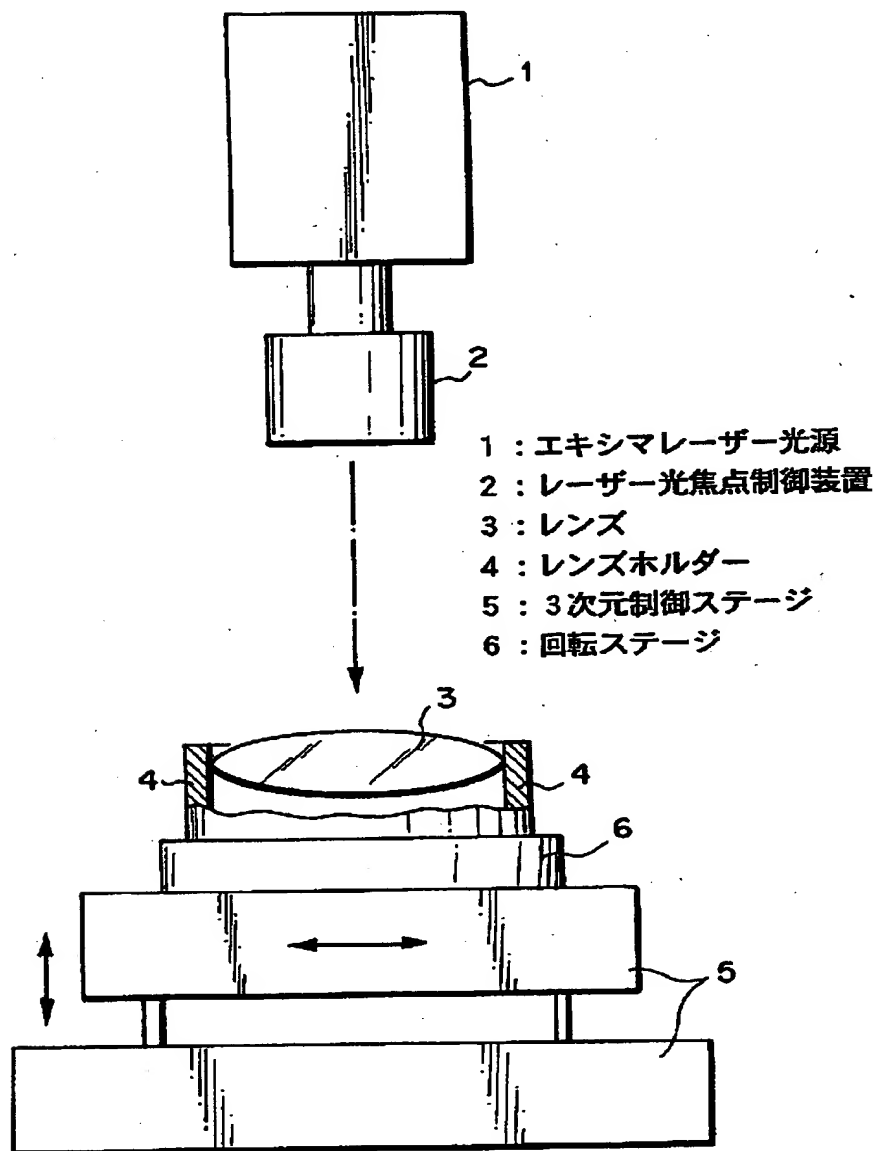
本発明で使用したレンズ洗浄機の概略図

【符号の説明】

- 1 エキシマレーザー光源
- 2 レーザー光焦点制御装置
- 3 レンズ
- 4 レンズホルダー
- 5 3次元制御ステージ
- 6 回転ステージ

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶剤を使用しないレンズの洗浄方法および洗浄機の提供。

【解決手段】 レンズホルダーと、3次元制御ステージと及び、回転ステージとからなるレンズ保持装置と、エキシマレーザー光源と並びに、レーザー光焦点制御装置とを備えたレンズ洗浄機において、そのレーザー光焦点制御装置は洗浄するレンズの表面に照射されたエキシマレーザー光の焦点整合状態を判定して、その判定結果をその3次元制御ステージに伝達する手段であり、その3次元制御ステージは前記判定結果に従いレンズの焦点が合うようにそのレンズの位置を鉛直方向に移動せしめるレンズ位置制御手段である。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社